

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-087889

(43)Date of publication of application : 31.03.1997

(51)Int.Cl.

C25D 7/06

C25D 5/10

(21)Application number : 07-273715

(71)Applicant : NIKKO GOULD FOIL KK

(22)Date of filing : 28.09.1995

(72)Inventor : ARAI EITA  
HINO EIJI

## (54) TREATMENT OF COPPER FOIL FOR PRINTED CIRCUIT

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To further improve the heat resistance and releasability in the treatment of a copper foil for a printed circuit by roughening the foil with a copper-cobalt-nickel alloy plating and then forming a cobalt-nickel alloy plating layer.

SOLUTION: The surface of a copper foil is roughened by a copper-cobalt-nickel alloy plating consisting of, by coating weight, 15-40mg/dm<sup>2</sup> copper, 100-3000μg/dm<sup>2</sup> cobalt and 100-500μg/dm<sup>2</sup> nickel, then a cobalt-nickel alloy plating layer consisting of, by coating weight, 200-3000μg/dm<sup>2</sup> cobalt and 100-700μg/dm<sup>2</sup> nickel is formed, and further a zinc-nickel alloy plating consisting of, by coating weight, 10-200μg/dm<sup>2</sup> zinc and 60-200μg/dm<sup>2</sup> nickel is formed. The total coating weight of cobalt is preferably controlled to 300-5000μg/dm<sup>2</sup> and that of nickel to 260-1000μg/dm<sup>2</sup>. Further, rust-proofing treatment is applied.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.08.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2849059

[Date of registration] 06.11.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-87889

(43) 公開日 平成9年(1997)3月31日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 5 D 7/06 5/10			C 2 5 D 7/06 5/10	A

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平7-273715

(22) 出願日 平成7年(1995)9月28日

(71) 出願人 591007860

日鉱グールド・フォイル株式会社

東京都港区虎ノ門2丁目10番1号

(72) 発明者 新井 英太

茨城県日立市白銀町3丁目3番1号日鉱グ  
ールド・フォイル株式会社日立工場内

(72) 発明者 日野 英治

茨城県日立市白銀町3丁目3番1号日鉱グ  
ールド・フォイル株式会社日立工場内

(74) 代理人 弁理士 倉内 基弘 (外1名)

(54) 【発明の名称】 印刷回路用銅箔の処理方法

(57) 【要約】

【課題】 銅-コバルト-ニッケル合金めっきによる粗化処理後、コバルト-ニッケル合金めっき層を形成する印刷回路用銅箔の処理方法において耐熱剥離性を更に一層改善すること。

【解決手段】 銅箔の表面に付着量が $15 \sim 40 \text{ mg/dm}^2$  銅- $100 \sim 3000 \mu\text{g/dm}^2$  コバルト- $100 \sim 500 \mu\text{g/dm}^2$  ニッケルの銅-コバルト-ニッケル合金めっきによる粗化処理後、付着量が $200 \sim 3000 \mu\text{g/dm}^2$  コバルト- $100 \sim 700 \mu\text{g/dm}^2$  ニッケルのコバルト-ニッケル合金めっき層を形成し、更に付着量が $10 \sim 200 \mu\text{g/dm}^2$  亜鉛- $60 \sim 200 \mu\text{g/dm}^2$  ニッケルの亜鉛-ニッケル合金めっき層を形成する。コバルトの合計付着量： $300 \sim 5000 \mu\text{g/dm}^2$  そしてニッケルの合計付着量： $260 \sim 1000 \mu\text{g/dm}^2$  であることが好ましい。更に防錆処理を施す。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 印刷回路用銅箔の処理方法において、銅箔の表面に銅-コバルト-ニッケル合金めっきによる粗化処理後、コバルト-ニッケル合金めっき層を形成し、更に亜鉛-ニッケル合金めっき層を形成することを特徴とする印刷回路用銅箔の処理方法。

【請求項2】 前記亜鉛-ニッケル合金めっき層を形成した後に防錆処理を施すことを特徴とする請求項1の印刷回路用銅箔の処理方法。

【請求項3】 防錆処理がクロム酸化物の単独皮膜処理或いはクロム酸化物と亜鉛及び（又は）亜鉛酸化物との混合皮膜処理であることを特徴とする請求項2の印刷回路用銅箔の処理方法。

【請求項4】 印刷回路用銅箔の処理方法において、銅箔の表面に付着量が $15 \sim 40 \text{ mg/dm}^2$  銅- $100 \sim 3000 \mu\text{g/dm}^2$  コバルト- $100 \sim 500 \mu\text{g/dm}^2$  ニッケルの銅-コバルト-ニッケル合金めっきによる粗化処理後、付着量が $200 \sim 3000 \mu\text{g/dm}^2$  コバルト- $100 \sim 700 \mu\text{g/dm}^2$  ニッケルのコバルト-ニッケル合金めっき層を形成し、更に付着量が $10 \sim 200 \mu\text{g/dm}^2$  亜鉛- $60 \sim 200 \mu\text{g/dm}^2$  ニッケルの亜鉛-ニッケル合金めっき層を形成することを特徴とする請求項1～3いずれか1項の印刷回路用銅箔の処理方法。

【請求項5】 コバルトの合計付着量が $300 \sim 500 \mu\text{g/dm}^2$  でありそしてニッケルの合計付着量が $260 \sim 1000 \mu\text{g/dm}^2$  である請求項4の印刷回路用銅箔の処理方法。

【請求項6】 印刷回路用銅箔の処理方法において、銅箔の表面に付着量が $15 \sim 40 \text{ mg/dm}^2$  銅- $200 \sim 3000 \mu\text{g/dm}^2$  コバルト- $200 \sim 400 \mu\text{g/dm}^2$  ニッケルの銅-コバルト-ニッケル合金めっきによる粗化処理後、付着量が $500 \sim 3000 \mu\text{g/dm}^2$  コバルト- $300 \sim 700 \mu\text{g/dm}^2$  ニッケルのコバルト-ニッケル合金めっき層を形成し、更に付着量が $40 \sim 180 \mu\text{g/dm}^2$  亜鉛- $80 \sim 200 \mu\text{g/dm}^2$  ニッケルの亜鉛-ニッケル合金めっき層を形成することを特徴とする請求項1～3いずれか1項の印刷回路用銅箔の処理方法。

【請求項7】 コバルトの合計付着量が $2500 \sim 5000 \mu\text{g/dm}^2$  でありそしてニッケルの合計付着量が $580 \sim 1000 \mu\text{g/dm}^2$  である請求項6の印刷回路用銅箔の処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、印刷回路用銅箔の処理方法に関するものであり、特に銅箔の表面に銅-コバルト-ニッケル合金めっきによる粗化処理後、コバルト-ニッケル合金めっき層を形成することにより、アルカリエッチング性を有し、しかも良好な耐熱剥離強度

及び耐熱酸化性等を具備すると共に黒色の表面色調を有する印刷回路用銅箔を生成する処理方法において、更に亜鉛-ニッケル合金めっき層を形成することにより耐熱酸化性を更に一層改善する印刷回路用銅箔の処理方法に関するものである。本発明銅箔は、例えばファインパターン印刷回路及び磁気ヘッド用FPC（Flexible Printed Circuit）として特に適する。

## 【0002】

【従来の技術】 銅及び銅合金箔（以下銅箔と称する）

は、電気・電子関連産業の発展に大きく寄与しており、特に印刷回路材として不可欠の存在となっている。印刷回路用銅箔は一般に、合成樹脂ボード、フィルム等の基材に接着剤を介して或いは接着剤を使用せずに高温高压下で積層接着して銅張積層板を製造し、その後目的とする回路を形成するべくレジスト塗布及び露光工程を経て必要な回路を印刷した後、不要部を除去するエッチング処理が施される。最終的に、所要の素子が半田付けされて、エレクトロニクスデバイス用の種々の印刷回路板を形成する。印刷回路板用銅箔に関する品質要求は、樹脂基材と接着される面（粗化面）と非接着面（光沢面）とで異なり、それぞれに多くの方法が提唱されている。

【0003】 例えば、粗化面に対する要求としては、主として、

- ①保存時における酸化変色のないこと、
  - ②基材との引き剥し強さが高温加熱、湿式処理、半田付け、薬品処理等の後でも充分なこと、
  - ③基材との積層、エッチング後に生じる所謂積層汚点のないこと
- 等が挙げられる。

【0004】 粗化処理は銅箔と基材との接着性を決定するものとして、大きな役割を担っている。粗化処理としては、当初銅を電着する銅粗化処理が採用されていたが、その後様々の技術が提唱され、特に耐熱剥離強度、耐塩酸性及び耐酸化性の改善を目的として銅-ニッケル粗化処理が一つの代表的処理方法として定着するようになった。本件出願人は、特開昭52-145769号において銅-ニッケル粗化処理を提唱し、成果を納めてきた。銅-ニッケル処理表面は黒色を呈し、特にフレキシブル基板用圧延処理箔では、この銅-ニッケル処理の黒色が商品としてのシンボルとして認められるに至っている。

【0005】 しかしながら、銅-ニッケル粗化処理は、耐熱剥離強度及び耐酸化性並びに耐塩酸性に優れる反面で、近時ファインパターン用処理として重要となってきたアルカリエッチング液でのエッチングが困難であり、 $150 \mu\text{m}$ ピッチ回路巾以下のファインパターン形成時に処理層がエッチング残となってしまう。

【0006】 そこで、ファインパターン用処理として、本件出願人は、先にCu-Cr処理（特公昭63-2158号及び特願平1-112227号）及びCu-Cr

-Ni 処理（特願平 1-112226 号）を開発した。これら粗化処理は、エッチング性、アルカリエッチング性及び耐塩酸性については良好であったが、アクリル系接着剤を用いたときの耐熱剥離強度が低下することが改めて判明し、また耐酸化性も所期程充分ではなくそして色調も黒色までには至らず、茶～こげ茶色であった。

【0007】最近の印刷回路のファインパターン化及び多様化への趨勢にともない、

①Cu-Ni 処理の場合に匹敵する耐熱剥離強度（特にアクリル系接着剤を用いたとき）及び耐塩酸性を有すること、

②アルカリエッチング液で  $150\mu\text{m}$  ピッチ回路巾以下の印刷回路をエッチングできること、

③Cu-Ni 処理の場合と同様に、耐酸化性（ $180^\circ\text{C} \times 30$  分のオープン中での耐酸化性）を向上すること、

④Cu-Ni 処理の場合と同様の黒化処理であることが更に要求されるようになった。即ち、回路が細くなると、塩酸エッチング液により回路が剥離し易くなる傾向が強まり、その防止が必要である。回路が細くなると、半田付け等の処理時の高温により回路がやはり剥離し易くなり、その防止もまた必要である。ファインパターン化が進む現在、例えば  $\text{CuCl}_2$  エッチング液で  $150\mu\text{m}$  ピッチ回路巾以下の印刷回路をエッチングできることはもはや必須の要件であり、レジスト等の多様化にともないアルカリエッチングも必要要件となりつつある。黒色表面も、位置合わせ精度及び熱吸収を高めることで銅箔の製作及びチップマウントの観点から重要となっている。

【0008】こうした要望に答えて、本件出願人は、銅箔の表面に銅-コバルト-ニッケル合金めっきによる粗化処理後、コバルトめっき層或いはコバルト-ニッケル合金めっき層を形成することにより、印刷回路銅箔として上述した多くの一般的特性を具備することはもちろんのこと、特に Cu-Ni 処理と匹敵する上述した諸特性を具備し、しかもアクリル系接着剤を用いたときの耐熱剥離強度を低下せず、耐酸化性に優れそして表面色調も黒色である銅箔処理方法を開発することに成功した（特公平 6-54831 号）。コバルト-ニッケル合金めっき層の方がコバルトめっき層より耐熱劣化性に優れる。好ましくは、前記コバルトめっき層或いはコバルト-ニッケル合金めっき層を形成した後に、クロム酸化物の単独皮膜処理或いはクロム酸化物と亜鉛及び（又は）亜鉛酸化物との混合皮膜処理を代表とする防錆処理が施される。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】その後、電子機器の発展が進む中で、半導体デバイスの小型化、高集積化が更に進み、これらの印刷回路の製造工程で行われる処理が一段と高温となりまた製品となった後の機器使用中の熱発生により、銅箔と樹脂基材との間での接合力の低下が

あらためて問題となるようになった。本発明の課題は、特公平 6-54831 号において確立された銅箔の表面に銅-コバルト-ニッケル合金めっきによる粗化処理後、コバルトめっき層或いはコバルト-ニッケル合金めっき層を形成する印刷回路用銅箔の処理方法において、該粗化処理後コバルトめっき層より耐熱劣化性に優れるコバルト-ニッケル合金めっき層を形成する場合に、耐熱剥離性を更に一層改善することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らの研究の結果、銅箔の表面に銅-コバルト-ニッケル合金めっきによる粗化処理後、コバルト-ニッケル合金めっき層を形成し、更にその上に亜鉛-ニッケル合金めっき層を形成することにより、これまでの利点を生かしたまま耐熱剥離性を一層改善しうることが明らかとなった。この知見に基づいて、本発明は、印刷回路用銅箔の処理方法において、銅箔の表面に銅-コバルト-ニッケル合金めっきによる粗化処理後、コバルト-ニッケル合金めっき層を形成し、更に亜鉛-ニッケル合金めっき層を形成することを特徴とする印刷回路用銅箔の処理方法を提供するのである。好ましくは、前記亜鉛-ニッケル合金めっき層を形成した後に、クロム酸化物の単独皮膜処理或いはクロム酸化物と亜鉛及び（又は）亜鉛酸化物との混合皮膜処理を代表とする防錆処理が施される。

【0011】特定的には、印刷回路用銅箔の処理方法において、銅箔の表面に付着量が  $15 \sim 40\text{mg}/\text{dm}^2$  銅  $100 \sim 3000\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、好ましくは  $2000 \sim 3000\mu\text{g}/\text{dm}^2$  コバルト  $100 \sim 500\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、好ましくは  $200 \sim 400\mu\text{g}/\text{dm}^2$  ニッケルであるような銅-コバルト-ニッケル合金めっきによる粗化処理後、付着量が  $200 \sim 3000\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、好ましくは  $500 \sim 3000\mu\text{g}/\text{dm}^2$  コバルト  $100 \sim 700\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、好ましくは  $300 \sim 700\mu\text{g}/\text{dm}^2$  ニッケルのコバルト-ニッケル合金めっき層を形成し、更に付着量が  $10 \sim 200\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、好ましくは  $40 \sim 180\mu\text{g}/\text{dm}^2$  亜鉛  $60 \sim 200\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、好ましくは  $80 \sim 200\mu\text{g}/\text{dm}^2$  ニッケルの亜鉛-ニッケル合金めっき層を形成する。望ましくは、粗化処理の銅-コバルト-ニッケル合金めっき層とその上のコバルト-ニッケル合金めっき層及び亜鉛-ニッケル合金めっき層において、コバルトの合計付着量が  $300 \sim 5000\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、好ましくは  $2500 \sim 5000\mu\text{g}/\text{dm}^2$  そしてニッケルの合計付着量が  $260 \sim 1000\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、好ましくは  $580 \sim 1000\mu\text{g}/\text{dm}^2$  とされる。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明において使用する銅箔は、電解銅箔或いは圧延銅箔いずれでも良い。通常、銅箔の、樹脂基材と接着する面即ち粗化面には積層後の銅箔の引き剥し強さを向上させることを目的として、脱脂後

の銅箔の表面にふしこぶ状の電着を行なう粗化処理が施される。電解銅箔は製造時点で凹凸を有しているが、粗化処理により電解銅箔の凸部を増強して凹凸を一層大きくする。本発明においては、この粗化処理は銅-コバルト-ニッケル合金めっきにより行なわれる。粗化前の前処理として通常の銅めっき等がそして粗化後の仕上げ処理として電着物の脱落を防止するために通常の銅めっき等が行なわれることもある。圧延銅箔と電解銅箔とでは処理の内容を幾分異にすることもある。本発明においては、こうした前処理及び仕上げ処理をも含め、銅箔粗化と関連する公知の処理を必要に応じて含め、総称して粗化処理と云うものとする。

【0013】本発明における粗化処理としての銅-コバルト-ニッケル合金めっきは、電解めっきにより、付着量が  $15 \sim 40 \text{ mg/dm}^2$  銅-  $100 \sim 3000 \mu\text{g/dm}^2$  コバルト-  $100 \sim 500 \mu\text{g/dm}^2$  ニッケルであるような3元系合金層を形成するように実施される。Co付着量が  $100 \mu\text{g/dm}^2$  未満では、耐熱性が悪化し、エッチング性が悪くなる。Co付着量が  $3000 \mu\text{g/dm}^2$  を超えると、磁性の影響を考慮せねばならない場合には好ましくなく、エッチングシミが生じ、また、耐酸性及び耐薬品性の悪化が考慮される。Ni付着量が  $100 \mu\text{g/dm}^2$  未満であると、耐熱性が悪くなる。他方、Ni付着量が  $500 \mu\text{g/dm}^2$  を超えると、エッチング性が低下する。すなわち、エッチング残ができたり、エッチングできないというレベルではないが、ファインパターン化が難しくなる。好ましいCo付着量は  $2000 \sim 3000 \mu\text{g/dm}^2$  でありそして好ましいニッケル付着量は  $200 \sim 400 \mu\text{g/dm}^2$  である。ここで、エッチングシミとは、塩化銅でエッチングした場合、Coが溶解せずに残ってしまうことを意味しそしてエッチング残とは塩化アンモニウムでアルカリエッチングした場合、Niが溶解せずに残ってしまうことを意味するものである。

【0014】こうした3元系銅-コバルト-ニッケル合金めっきを形成するための一般的浴及びめっき条件は次の通りである：

(銅-コバルト-ニッケル合金めっき)

Cu :  $10 \sim 20 \text{ g/リットル}$

Co :  $1 \sim 10 \text{ g/リットル}$

Ni :  $1 \sim 10 \text{ g/リットル}$

pH :  $1 \sim 4$

温度 :  $40 \sim 50^\circ\text{C}$

電流密度  $D_k$  :  $20 \sim 30 \text{ A/dm}^2$

時間 :  $1 \sim 5$  秒

【0015】本発明は、粗化処理後、粗化面上に付着量が  $200 \sim 3000 \mu\text{g/dm}^2$  コバルト-  $100 \sim 700 \mu\text{g/dm}^2$  ニッケルのコバルト-ニッケル合金めっき層を形成する。この処理は広い意味で一種の防錆処理とみることができる。このコバルト-ニッケル合金め

っき層は、銅箔と基板の接着強度を実質的に低下させない程度に行なう必要がある。コバルト付着量が  $200 \mu\text{g/dm}^2$  未満では、耐熱剥離強度が低下し、耐酸化性及び耐薬品性が悪化する。また、もう一つの理由として、コバルト量が少なくと処理表面が赤っぽくなってしまふので好ましくない。コバルト付着量が  $3000 \mu\text{g/dm}^2$  を超えると、磁性の影響を考慮せねばならない場合には好ましくなく、エッチングシミが生じ、また、耐酸性及び耐薬品性の悪化が考慮される。好ましいコバルト付着量は  $500 \sim 3000 \mu\text{g/dm}^2$  である。一方、ニッケル付着量が  $100 \mu\text{g/dm}^2$  未満では、耐熱剥離強度が低下し、耐酸化性及び耐薬品性が悪化する。ニッケル付着量が  $700 \mu\text{g/dm}^2$  を超えるとアルカリエッチング性が悪くなる。好ましいニッケル付着量は  $300 \sim 700 \mu\text{g/dm}^2$  である。

【0016】コバルト-ニッケル合金めっきの条件は次の通りである：

(コバルト-ニッケル合金めっき)

Co :  $1 \sim 20 \text{ g/リットル}$

Ni :  $1 \sim 20 \text{ g/リットル}$

pH :  $1.5 \sim 3.5$

温度 :  $30 \sim 80^\circ\text{C}$

電流密度  $D_k$  :  $1.0 \sim 20.0 \text{ A/dm}^2$

時間 :  $0.5 \sim 4$  秒

【0017】本発明に従えば、コバルト-ニッケル合金めっき上に更に、付着量が  $10 \sim 200 \mu\text{g/dm}^2$  亜鉛-  $60 \sim 200 \mu\text{g/dm}^2$  ニッケルの亜鉛-ニッケル合金めっき層を形成する。亜鉛付着量が  $10 \mu\text{g/dm}^2$  未満では耐熱劣化率改善効果がない。他方、亜鉛付着量が  $200 \mu\text{g/dm}^2$  を超えると耐塩酸劣化率が極端に悪くなる。ニッケル付着量が  $60 \mu\text{g/dm}^2$  未満では耐塩酸劣化率が極端に悪くなり、他方、ニッケル付着量が  $200 \mu\text{g/dm}^2$  を超えると、エッチング残が生じる。好ましくは、亜鉛付着量は  $40 \sim 180 \mu\text{g/dm}^2$ 、特に好ましくは  $40 \sim 160 \mu\text{g/dm}^2$  とされ、そしてニッケル付着量は好ましくは  $80 \sim 200 \mu\text{g/dm}^2$  とされ、特に好ましくは  $100 \sim 200 \mu\text{g/dm}^2$  とされる。亜鉛-ニッケル合金めっき条件は次の通りである：

(亜鉛-ニッケル合金めっき)

Zn :  $10 \sim 30 \text{ g/リットル}$

Ni :  $1 \sim 10 \text{ g/リットル}$

pH :  $3 \sim 4$

温度 :  $40 \sim 50^\circ\text{C}$

電流密度  $D_k$  :  $0.5 \sim 5 \text{ A/dm}^2$

時間 :  $1 \sim 3$  秒

【0018】本発明に従えば、粗化処理としての銅-コバルト-ニッケル合金めっき層、コバルト-ニッケル合金めっき層そして亜鉛-ニッケル合金めっき層が順次形成されるが、これら層における合計量のコバルト付着量

及びニッケル付着量が重要であることが見いだされた。理由は定かでないが、3層が一体的に挙動する。コバルトの合計付着量が $300 \sim 5000 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ でありそしてニッケルの合計付着量が $260 \sim 1000 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ とされることが望ましい。コバルトの合計付着量が $300 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 未満では、耐熱性及び耐薬品性が低下する。他方コバルトの合計付着量が $5000 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ を超えると、エッチングシミが生じる。ニッケルの合計付着量が $260 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 未満では、耐熱性及び耐薬品性が低下する。ニッケルの合計付着量が $1000 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ を超えると、エッチング残が生じる。好ましくは、コバルトの合計付着量は $2500 \sim 5000 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ であり、そしてニッケルの合計付着量は $580 \sim 1000 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、特に好ましくは $600 \sim 1000 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ とされる。

【0019】この後、必要に応じ、防錆処理が実施される。本発明において好ましい防錆処理は、クロム酸化物単独の皮膜処理或いはクロム酸化物と亜鉛／亜鉛酸化物との混合物皮膜処理である。クロム酸化物と亜鉛／亜鉛酸化物との混合物皮膜処理とは、亜鉛塩または酸化亜鉛とクロム酸塩とを含むめっき浴を用いて電気めっきにより亜鉛または酸化亜鉛とクロム酸化物とより成る亜鉛-クロム基混合物の防錆層を被覆する処理である。めっき浴としては、代表的には、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 等の重クロム酸塩や $\text{CrO}_3$ 等の少なくとも一種と、水溶性亜鉛塩、例えば $\text{ZnO}$ 、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 等少なくとも一種と、水酸化アルカリとの混合水溶液が用いられる。代表的なめっき浴組成と電解条件例は次の通りである：

(クロム防錆処理)

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 或いは $\text{CrO}_3$ ) :  $2 \sim 10 \text{ g}/\text{リットル}$

$\text{NaOH}$ 或いは $\text{KOH}$  :  $10 \sim 50 \text{ g}/\text{リットル}$

$\text{ZnO}$  或いは $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  :  $0.05 \sim 10 \text{ g}/\text{リットル}$

pH :  $7 \sim 13$

浴温 :  $20 \sim 80^\circ\text{C}$

電流密度 $D_k$  :  $0.05 \sim 5 \text{ A}/\text{dm}^2$

時間 :  $5 \sim 30 \text{ 秒}$

アノード : Pt-Ti 板、ステンレス鋼板等

クロム酸化物はクロム量として $15 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上そして亜鉛は $30 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上の被覆量が要求される。

【0020】こうして得られた銅箔は、優れた耐熱性剥離強度、耐酸化性及び耐塩酸性を有し、しかもCuCl<sub>2</sub>エッチング液で $150 \mu\text{m}$ ピッチ回路巾以下の印刷回路をエッチングでき、しかもアルカリエッチングも可能とする。アルカリエッチング液としては、例えば、 $\text{NH}_4\text{OH}$  : 6モル／リットル； $\text{NH}_4\text{Cl}$  : 5モル／リットル； $\text{CuCl}_2$  : 2モル／リットル（温度 $50^\circ\text{C}$ ）等の液が知られている。

【0021】更に重要なことは、得られた銅箔は、Cu

-Ni処理の場合と同じく黒色を有していることである。こうした黒色は、位置合わせ精度及び熱吸収率の高いことの点から重要である。詳しくは、リジッド基板及びフレキシブル基板を含め印刷回路基板は、ICや抵抗、コンデンサ等の部品を自動工程で搭載していくが、その際センサーにより回路を読み取りながらチップマウントを行なっている。このとき、カプトンなどのフィルムを通して銅箔処理面での位置合わせを行なうことがある。また、スルーホール形成時の位置決めも同様である。このとき処理面が黒に近い程、光の吸収が良いため、位置決めの精度が高くなる。更には、基板を作製する際、銅箔とフィルムとを熱を加えながらキュウリングして接着させることが多い。このとき、遠赤外線、赤外線等の長波長波を用いることにより加熱する場合、処理面の色調が黒い方が加熱効率が良くなる。

【0022】最後に、必要に応じ、銅箔と樹脂基板との接着力の改善を主目的として、防錆層上の少なくとも粗化面にシランカップリング剤を塗布するシラン処理が施される。塗布方法は、シランカップリング剤溶液のスプレーによる吹付け、コーターでの塗布、浸漬、流しかけ等いずれでもよい。例えば、特公昭60-15654号は、銅箔の粗面側にクロメート処理を施した後シランカップリング剤処理を行なうことによって銅箔と樹脂基板との接着力を改善することを記載している。詳細はこれを参照されたい。この後、必要なら、銅箔の延性を改善する目的で焼鈍処理を施すこともある。

【0023】

【実施例】以下に、実施例及び比較例を呈示する。圧延銅箔に下記に示す条件範囲で銅-コバルト-ニッケル合金めっきによる粗化処理を施して、銅を $17 \text{ mg}/\text{dm}^2$ 、コバルトを $2200 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ そしてニッケルを $300 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 付着した後に、水洗し、その上にコバルト-ニッケル合金めっき層を形成した。コバルト付着量 $800 \sim 1400 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ そしてニッケル付着量 $400 \sim 600 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ とした。水洗後、コバルト-ニッケル合金めっき層上に、亜鉛-ニッケル合金めっき層若しくは亜鉛めっき層若しくはニッケルめっき層を形成した。亜鉛付着量は $0 \sim 250 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ そしてニッケル付着量は $0 \sim 300 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ とした。最後に防錆処理を行ないそして乾燥した。従って3層でのコバルト合計付着量は $3000 \sim 3600 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ でありそしてニッケル合計付着量 $700 \sim 1000 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ であった。上記粗化処理後のコバルト-ニッケル合金めっきに変えてコバルトめっきを施した場合を比較例サンプルNo. 4 ( $800 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ )、No. 11 ( $1200 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ )として用意した。上記粗化処理後のコバルト-ニッケル合金めっき層上に亜鉛-ニッケルを付着しない比較例サンプルをNo. 15 (コバルト-ニッケル合金めっきのみ)、No. 22 (コバルト-ニッケル合金めっき) + ニッケルめっき) 及び

No. 16, 19 ( (コバルト-ニッケル合金めっき)  
+亜鉛めっき) とした。

【0024】 サンプルをガラスクロス基材エポキシ樹脂  
板に積層接着し、常態 (室温) 剥離強度 ( $\text{kg/cm}$ )  
を測定し耐熱劣化は  $180^\circ\text{C} \times 48$  時間加熱後の剥離強  
度の劣化率 (%) として示し、そして耐塩酸劣化は 18  
% 塩酸に 1 時間浸漬した後の剥離強度を  $0.2\text{mm}$  幅  $\times$   
10 本回路で測定した場合の劣化率 (%) として示し  
た。アルカリエッチングは下記の液を使用してエッチン  
グ状態の目視による観察をした。

(アルカリエッチング液)

$\text{NH}_4\text{OH}$ : 6 モル/リットル

$\text{NH}_4\text{Cl}$ : 5 モル/リットル

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 2 モル/リットル

温度:  $50^\circ\text{C}$

エッチングシミは下記の塩化銅-塩酸液を使用してエッ  
チング状態の目視による観察をした。

(塩化銅エッチング液)

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 200 g/リットル

$\text{HCl}$ : 150 g/リットル

温度:  $40^\circ\text{C}$

【0025】 使用した浴組成及びめっき条件は次の通り  
であった:

[浴組成及びめっき条件]

(A) 粗化処理 ( $\text{Cu-Co-Ni}$  合金めっき)

$\text{Cu}$ : 15 g/リットル

$\text{Co}$ : 8.5 g/リットル

$\text{Ni}$ : 8.6 g/リットル

pH: 2.5

温度:  $38^\circ\text{C}$

電流密度  $D_k$ :  $20\text{A/dm}^2$

時間: 2 秒

銅付着量:  $17\text{mg/dm}^2$

コバルト付着量:  $2200\mu\text{g/dm}^2$

ニッケル付着量:  $300\mu\text{g/dm}^2$

(B) 防錆処理 ( $\text{Co-Ni}$  合金めっき)

$\text{Co}$ : 4~7 g/リットル

$\text{Ni}$ : 10 g/リットル

pH: 2.5

温度:  $50^\circ\text{C}$

電流密度  $D_k$ : 8.9~13.3  $\text{A/dm}^2$

時間: 0.5 秒

コバルト付着量:  $800\sim1400\mu\text{g/dm}^2$

(No. 1~No. 3:  $800\mu\text{g/dm}^2$ 、

No. 5~No. 7:  $1000\mu\text{g/dm}^2$ 、

No. 8~No. 10、No. 15~No. 29: 12

$00\mu\text{g/dm}^2$ 、

No. 12~No. 14:  $1400\mu\text{g/dm}^2$ )

ニッケル付着量:  $400\sim600\mu\text{g/dm}^2$

(No. 15~No. 22:  $600\mu\text{g/dm}^2$ 、

No. 23~No. 29:  $400\mu\text{g/dm}^2$ )

(C) 耐熱剥離性改善処理 ( $\text{Zn-Ni}$ )

$\text{Zn}$ : 0~20 g/リットル

$\text{Ni}$ : 0~5 g/リットル

pH: 3.5

温度:  $40^\circ\text{C}$

電流密度  $D_k$ : 0~1.7  $\text{A/dm}^2$

時間: 1 秒

$\text{Zn}$  付着量: 0~250  $\mu\text{g/dm}^2$

(No. 1~14:  $150\mu\text{g/dm}^2$ )

$\text{Ni}$  付着量: 0~300  $\mu\text{g/dm}^2$

(No. 1~14:  $100\mu\text{g/dm}^2$ )

(D) 防錆処理 (クロメート)

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  あるいは  $\text{CrO}$

3): 5 g/リットル

$\text{NaOH}$  あるいは  $\text{KOH}$ : 30 g/リットル

$\text{ZnO}$  あるいは  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ : 5 g/リットル

pH: 10

温度:  $40^\circ\text{C}$

電流密度  $D_k$ :  $2\text{A/dm}^2$

時間: 10 秒

アノード: Pt-Ti 板

【0026】

【表1】

サンプル No.	付着量 ( $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ )			常態 ( $\text{kg}/\text{cm}$ )	耐熱劣化 (%)	耐HCl劣化 (%)
1	150	800	3000	1.16	16.8	5.1
2	150	900	3000	1.15	16.0	4.9
3	150	1000	3000	1.16	15.7	5.0
4(比較例)	150	400	3000	1.15	19.1	10.0
5	150	800	3200	1.16	15.0	5.2
6	150	900	3200	1.17	14.0	5.0
7	150	1000	3200	1.16	14.0	5.1
8	150	800	3400	1.15	14.7	6.0
9	150	900	3400	1.16	13.8	5.2
10	150	1000	3400	1.16	13.0	5.6
11(比較例)	150	400	3400	1.15	14.0	18.0
12	150	800	3600	1.16	12.8	12.0
13	150	900	3600	1.15	12.8	11.1
14	150	1000	3600	1.15	11.2	9.7
15(比較例)	0	900	3400	1.15	33.2	0
16(比較例)	150	900	3400	1.15	14.5	98.0
17(比較例)	250	1000	3400	1.16	12.5	71.7
18	200	1000	3400	1.16	12.5	28.1
19(=10)	150	1000	3400	1.16	13.0	5.6
20	100	1000	3400	1.15	15.3	0
21	50	1000	3400	1.16	16.9	0
22(比較例)	0	1000	3400	1.15	32.0	0
23	150	1000	3400	1.16	13.5	4.0
24	150	950	3400	1.18	14.0	5.0
25	150	900	3400	1.16	14.0	5.4
26	150	850	3400	1.16	14.9	5.0
27(=8)	150	800	3400	1.15	14.7	6.0
28(比較例)	150	750	3400	1.17	15.1	37.7
29(比較例)	150	700	3400	1.16	15.0	98.0

【0027】表1において、Co及びNi付着量は次の合計量として表してある：

(A) 粗化処理 (Cu-Co-Ni)

Co :  $2200 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、

Ni :  $300 \mu\text{g}/\text{dm}^2$

(B) 防錆処理 (Co-Ni)

Co :  $800 \sim 1400 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、

Ni :  $400 \sim 600 \mu\text{g}/\text{dm}^2$

(C) 耐熱改善処理 (Zn-Ni)

Zn :  $0 \sim 250 \mu\text{g}/\text{dm}^2$

Ni :  $0 \sim 300 \mu\text{g}/\text{dm}^2$

エッチング残については、No. 22においてのみ認められ、それ以外は良好であった。エッチングシミについては、いずれのサンプルにおいても認められなかった。表1より次のことが判る：

(1) 亜鉛-ニッケル合金めっき処理における亜鉛及びニッケル付着量を一定とした場合、コバルト-ニッケル合金めっき処理におけるコバルト付着量、ニッケル付着量の増加と共に耐熱劣化率が減少する。なお、コバルト-ニッケル合金めっき処理をコバルト処理とした場合には、耐熱劣化率及び/又は耐塩酸劣化率が悪化する。

(No. 1~No. 14)

(2) 亜鉛-ニッケル合金めっき処理におけるニッケル付着量を一定とした場合、亜鉛付着量が  $200 \mu\text{g}/\text{dm}^2$  を超えると、耐塩酸劣化率が急激に悪くなる。又、亜鉛-ニッケル合金めっき処理をしない場合、並びに亜鉛-ニッケル合金めっき処理をニッケル処理とした場合には、耐熱劣化率が悪くなる。(No. 15~No. 22)

(3) 亜鉛-ニッケル合金めっき処理におけるニッケル付着量が  $60 \mu\text{g}/\text{dm}^2$  未満、すなわち  $50 \mu\text{g}/\text{dm}^2$  となると耐塩酸劣化率が悪くなる。(No. 23~No. 29)

以上のことより、本発明により、耐熱劣化性を改善することができると共に耐熱劣化率と耐塩酸劣化率の両者のバランスのとれた特性を持つ印刷回路用銅箔を得ることができることが判る。

【0028】

【発明の効果】本発明は、銅箔の表面に銅-コバルト-ニッケル合金めっきによる粗化処理後、コバルト-ニッケル合金めっき層を形成する印刷回路用銅箔の処理方法において、その有益な利点を生かしたまま、耐熱剥離性



を更に一層改善することに成功し、近時の半導体デバイスの急激な発展に伴う処理の高温化並びに印刷回路用

の高密度及び高多層化に対応し得る銅箔の処理方法を提供する。